

ADHESIVE RESIN COMPOSITION

No. 3

Patent number: JP62095372
Publication date: 1987-05-01
Inventor: ASHIHARA TERUAKI; others: 01
Applicant: TOYO KASEI KOGYO KK
Classification:
- International: C09J3/16; C08L75/04
- european:
Application number: JP19850234280 19851018
Priority number(s):

Abstract of JP62095372

PURPOSE: The titled composition, consisting essentially of an acrylic modified chlorinated polyolefin based copolymer obtained by reacting a chlorinated polyolefin with a liquid rubber in a specific proportion and an isocyanate based compound and having improved adhesive force and solvent resistance.

CONSTITUTION: An adhesive resin composition consisting essentially of a hydroxyl group-containing acrylic-modified chlorinated polyolefin produced by reacting (B) one or plural kinds of hydroxyl group-containing acrylic acid ester, e.g. 2-hydroxypropyl acrylate, by adding one or plural kinds of other copolymerizable monomers or without adding in the presence of a chlorinated polyolefin having $\leq 60\text{wt}\%$ chlorination degree and (C) a liquid rubber at 99/14n50/50 solid weight ratio of the components (A) to (B) and 99.9/0.1-90/10 solid weight ratio of the components (A) to (C) and one or plural kinds of isocyanate based compounds.

EFFECT: Improved softening point.

USE: Suitable for coating material components.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑫ 特許公報(B2)

平3-60872

⑪ Int. Cl.⁵
C 09 J 175/04
// C 08 G 18/63

識別記号
JFC
NEP

庁内整理番号
7602-4J
7602-4J

⑭公告 平成3年(1991)9月18日

発明の数 1 (全5頁)

⑬発明の名称 接着剤樹脂組成物

⑮特 願 昭60-234280

⑯公 開 昭62-95372

⑰出 願 昭60(1985)10月18日

⑱昭62(1987)5月1日

⑲発 明 者 芦 原 照 明 兵庫県姫路市田寺町625番3号
⑲発 明 者 大 西 晋 央 兵庫県高砂市曾根町2841番地の11
⑲出 願 人 東洋化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲代 理 人 弁理士 水田 一孝
審 査 官 池 田 正 人

1

⑳特許請求の範囲

1 塩素化率60重量%以下の塩素化ポリオレフィン(a)及び液状ゴム(c)の存在下で、1種又は複数種の水酸基含有アクリル酸エステルにその他の共重合可能なモノマーの1種又は複数種を添加するか又は添加することなく〔(b)と総称する。〕(b)を(a)/(b)=99/1~50/50(固形分重量比、以下同様)の比率、及び(a)/(c)=99.9/0.1~90/10の比率で反応させて生成した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン及び一種又は複数種のイソシアネート系化合物を主成分として含有してなる接着剤樹脂組成物。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は塩素化ポリオレフィンに、液状ゴムの共存下、アクリル変性を行うことによつて得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン系共重合体と、イソシアネート系化合物とを主成分として含有する接着剤及び耐溶剤性に優れた接着剤樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来塩素化ポリオレフィン類は有機溶媒に対する溶解性に優れ、その溶液から得られる被膜は耐酸性、耐アルカリ性、耐候性等に優れ、塗料、印刷インキ、接着剤等として多方面に実用化されている。

しかしながらそれらは耐溶剤性が劣る点膜の強

2

度が不十分な点、軟化温度が低く、かつ極性物質表面への親和性が乏しく、金属などへの密着性に劣る点などの欠点があつた。

そこで従来の塩素化ポリオレフィン類の上記の欠点を改良するために塩素化ポリオレフィンをラジカル重合触媒の存在の下にエチレン性不飽和結合を有するモノマーを溶媒中で加熱反応させて重合させたグラフト共重合体が開発されたが(特公昭51-24316号)それらはポリプロピレン等の難接着性物質に対する接着力は未変性塩素化ポリオレフィンよりは向上するものの耐溶剤性等の物性が未だ充分ではない。

さらに塩素化ポリオレフィンにアクリル変性を行ないポリオレフィン等の難接着性物質に対する付着力を増大させた発明(特開昭58-194959)はあるがこの発明にしてもポリプロピレン等の難接着性物質同志及びそれらと金属との接着力の向上、さらには耐溶剤性等の特性を飛躍的に増大させることは不可能に近い。

⑳〔発明が解決しようとする問題点〕

上記に鑑み、本発明はポリオレフィン同志はポリオレフィンと金属など難接着性被着体についての接着力を飛躍的に向上させると共に耐溶剤性等の物性を著しく改良させることを目的とする接着性樹脂組成物を提供するもので本発明者等が単一又は複数種の水酸基含有アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル又はそれらの混合物を塩素

3

化率60%以下の塩素化ポリオレフィンにグラフト重合させる際、液状ゴムを共存させることによつて得られる水酸基含有アクリル共重合体変性塩素化ポリオレフィンとイソシアネート系化合物とを主成分とする接着性樹脂組成物とを使用することによつて、相溶性に優れ、しかもポリオレフィン系基材同志およびポリオレフィン系基材と金属などの極性物質間の長期の付着性と大きな接着強度性更に耐溶剤性に優れた物質を持つ接着剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至つた。

〔作用〕

本発明は本発明者等の研究によると上記液状ゴムの添加によつて、アクリル変性率（グラフト率）が増大するため、イソシアネート化合物の添加、硬化後は耐溶剤性等の物性が向上するために、後記の本発明の効果を奏するためであるとの結論に達した。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は塩素比率60%以下の塩素化ポリオレフィン(a)及び液状ゴム(c)の存在下に、1種又は複数種の水酸基含有アクリル酸エステル及びその他の共重合可能なモノマーの1種又は複数種を添加するか又は添加することなく〔(b)と総称する〕(b)を塩素化ポリオレフィン(a)/水酸基含有アクリル酸エステル(b)=99/1~50/50(固形分重量比、以下同様)及び塩素化ポリオレフィン(a)/液体ゴム(c)=99.9/0.1~90/10の比率で反応させて生成した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィンと1種又は複数種のイソシアネート系化合物とを主成分として含有するポリオレフィン及び金属等の極性物質各表面に対する接着力の著しく優れた接着剤樹脂組成物を提供するものである。

ここに上記水酸基含有アクリル酸エステルとして代表的なものはβ-ヒドロキシプロピルアクリレート、β-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、β-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタアクリレート、β-ヒドロキシブチルアクリレート、β-ヒドロキシブチルメタアクリレートであり、これ以外にも水酸基を持つアクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステル全般が使用可能なことは言うまでもない。

また(b)のうち、目的によつて添加するモノマーの代表的なものはアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メ

4

タアクリル酸2-エチルヘキシル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、β-メチルグリシジルアクリレート、β-メチルグリシジルメタアクリレートなどがある。

これらは共重合可能なアクリル酸エステル又はメタアクリル酸エステル全般から選ぶことができるし、またはその中の2種以上を使用してもよい。

また塩素化ポリオレフィン(a)としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、合成イソプレンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を最高60重量%まで均一に塩素化したものであり、例えば塩素化ポリオレフィン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレンプロピレン共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体などである。

さらに本発明の液状ゴムとはジエンモノマーを主成分とする数平均分子量500~100000の重合体であり、室温で流動性を示すものが望ましく、このような液状ゴムの例としては分子内にカルボキシル基、水酸基、メルカプト基、ハロゲン基、アミノ基、エポキシ基などの官能基をもつた1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレンなどの液状ゴムや末端ヒドロキシル化1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエンなどの不飽和ジカルボン酸半エステル化物、あるいは官能基を有しない数平均分子量500~100000の1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンコポリマーなどであり、さらにそれらの混合物であつても差支えない。

さらに反応媒体としては(a)、(b)及び(c)の3者を均一に溶解するもので、工業的には四塩化炭素等の塩素化溶解かトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素又はそれらの混合溶媒が有利である。

その理由はオレフィンの塩素化、精製、溶解等に引き続いて本発明の反応を行えば溶媒分離の手数を省略することができるためである。

本発明の接着剤組成物を得るに当つて使用される水酸基含有アクリル変性物(Aと名づける)は上記の(b)を(a)と(c)との存在下に共重合させて得られるが(a)/(b)=99/1~50/50、好適には98/2~70/30であり、しかも(a)/(c)=99.9/0.1~

90/10、好適には99.5/0.5~95/5である。

(a)に対する(b)が1~50以外及び(a)に対する(c)が0.1~10以外は本発明の効果を奏する優秀な接着剤樹脂組成物が得難く、本発明の前記目的を達成することができない。

本発明の水酸基含有アクリル変性物(A)を得るには公知の重合手段をそのまま採用できる。

例えば(A)を60~110℃の温度範囲の重合においては、ラジカルを発生する重合開始剤として例えばベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどを使用し、反応溶媒に均一にかつ速かに分散させてよく溶解して重合させる。

さらに前記重合開始剤のほかにジアルキルパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、ベンゾイルハイドロパーオキサイド、 α -ブチルハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。

例えば商品名としてはカヤエステル0-50(化薬ヌーリー株式会社製)、パーブチルD(日本油脂株式会社製)パーブチルZ(同上)まで多数を挙げることができる。

本発明の接着剤樹脂組成物の製造に使用される前記イソシアネート化合物としてはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート類やこれらの誘導体、さらにはポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等のポリイソシアネート類が使用される。

例えばコロネートHL(日本ポリウレタン工業株式会社製)やコロネートL(同上)等の商品が好適である。

本発明に使用されるイソシアネート化合物を配合する割合は $-NCO/-ON=10/1 \sim 1/2$ (モル比)の範囲であり、更に好適には $2/1 \sim 1/2$ の範囲である。

これらの範囲を外れると本発明の目的が実現し難くなるおそれがある。

〔実施例〕

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例 1

(OH基含有アクリル変性物(A)の製造の一例)

攪拌機及び冷却器を取付けた反応器に「ハードレン14-LLB」(東洋化成工業株式会社製、塩素化ポリプロピレン、塩素化率=28%、固形分30%) 100部を仕込んで反応器内の液温を90℃に昇温し、つ

いでアクリル酸2-ヒドロキシエチル3部、末端水酸基1、4-ポリブタジエン0.6部を投入、均一化させて器内液温が90℃に安定したとき、カヤエステル0-50(化薬ヌーリー株式会社製)を0.3部滴下し、更に1時間経過時毎に0.1部ずつ3回滴下し、以後3時間、同温度で熟成し、固形分含有率32.4%の水酸基含有アクリル変性物(A-1)を得た。

実施例 2

(OH基含有アクリル変性物(A)の製造の一例)

実施例1中の「ハードレン14-LLB」を「ハードレン14-LLB、ニュータイプ」(東洋化成工業株式会社製、塩素化低分子ポリプロピレン塩素化率28%、固形分30%)に変更する以外は全て実施例1と同様にして固形分含有率32.5%の水酸基含有アクリル変性物(A-2)を得た。

実施例 3

(OH基含有アクリル変性物(A)の製造の一例)

実施例1中の末端水酸基1、4-ポリブタジエン0.6部を1.2部に変更する以外は全て実施例1と同様にして固形分含有率32.8%の水酸基含有アクリル変性物(A-3)を得た。

比較例 1

(OH基含有アクリル変性物(A)の製造の一例)

実施例1中で末端水酸基1、4-ポリブタジエンを投入しない以外は全て実施例1と同様にして固形分含有率29.9%のOH基含有アクリル変性物(A-4)を得た。

実施例 4

上記A-1~A-4について又、「ハードレン14-LLB、比較例2」について第1表に記載される様な配合割合で水酸基含有アクリル変性物とイソシアネート化合物を配合し、それから得られる塗膜について密着性、剝離強度、耐ガソリン性、鉛筆硬度、軟化温度について試験を行い第1表にまとめた。

実施例 5

上記実施例1、2を同様にして、塩素化ポリオレフィンの分子量、塩素の含有率を種々変更させて、剝離強度を求め、三次元グラフを完成させ、グラフを描くと第1図の如くになった。

即ち第1図はヒートシール強度における3%アクリル酸-2ヒドロキシエチル変性の効果を示すもので第1図から明らかな様に、未変性物に比

し、アクリル変性の効果は大きく、特に分子量の低い領域に於いてその効果は特に大きい。

第1図においては、2軸延伸ポリプロピレンフィルム60 μ /アルミニウムウオイル15 μ 、-NCO/*

*-OH=1.0(モル比)両面塗布で、一夜室温乾燥した。

ヒートシールは130℃、1 kg/cm² Gの圧力で、1秒間、剥離速度Tは200mm/分である。

第 1 表

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
接着剤配合(部)	未変性「ハードレン14-LLB」(比較例2)					100
	OH基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン(A-1)	100				
	OH基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン(A-2)		100			
	OH基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン(A-3)			100		
	OH基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィン(A-4)				100	
	コロネート-HL	8.4	8.4	8.4	8.4	0
塗膜性能	密着性(対PP)	初期	100/100	100/100	100/100	30/100
	//	6ヶ月後	100/100	100/100	100/100	30/100
	剥離強度	PP/PP	優	優	優	良
	//	PP/Al	優	優	優	良
	耐ガソリン性	注1)	43	40	43	0
	鉛筆硬度		3H	3H	3H	2H
		軟化温度 (°C)	102	98	100	86
					86	85

注1) 耐ガソリン性は常温で1日、塗膜を浸潤させた後の重量残存率(%)で表わす。

注2) 密着性の測定法、JIS K-6833による。

注3) 鉛筆硬度、JIS K-5401による。

第1表から明かなように本発明の接着性樹脂組成物は対PP(ポリプロピレンフィルム)に対する密着性、剥離強度、耐ガソリン性、鉛筆硬度、軟化温度のすべてに対して塗膜性能が比較例よりも著しく優れていることがわかる。

実施例 6

実施例1、3と同様にして、末端OH基1、4-ポリブタジエンの添加率を変化させて、耐ガソリン性を第2図に示した。

第2図は液状ゴムの耐溶剤性における効果を示

したもので、溶剤としてガソリンを使用し、24時間室温放置後測定した。

第2図よりゴム添加によるアクリル変性の効果が大きい事が判る。

第2図中X、実施例1を用いた樹脂組成物。

40 Y、実施例3を用いた樹脂組成物。

〔発明の効果〕

本発明の効果を纏めると下記の通りである。

(i) ポリプロピレン等の難接着性物質同志又はこれらと金属など極性物質間の接着力が飛躍的に

増大した。

- (ロ) 従来法で得られた塗膜に比し耐溶剤性、軟化点などの性質が著しく向上し、用途的にもポリオレフィン表面におけるトップコート、またはプライマーなどへの使用が充分可能である。
- (ハ) 塗料用組成分として有効に使用可能な利点がある。

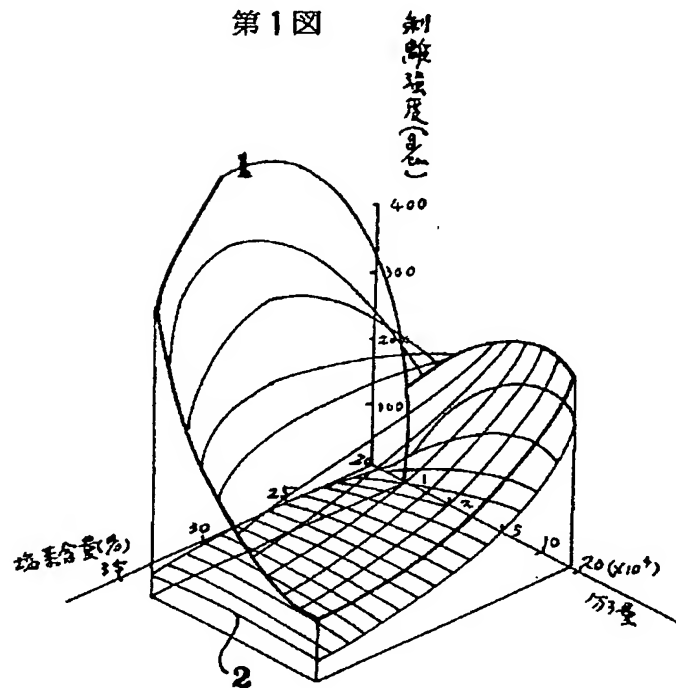
図面の簡単な説明

第1図は本発明のヒートシール強度における3%アクリル酸-2ヒドロキシエチル変性の効果を

示すもので、塩素化ポリオレフィンの分子量、塩素含有率(%)と剝離強度(g/cm)との三次元グラフ、第2図は液状ゴムの耐溶剤性における効果を示し、液状ゴムの添加率(対樹脂重量%)と樹脂残存率で示した耐ガソリン性との関係を示す図である。

1……本発明品の剝離強度曲線、2……未変性物の剝離強度曲線、3……樹脂残存率(重量%)曲線。

第1図



第2図

